

## ⑪ 公開特許公報 (A) 平4-147885

⑫ Int. Cl. 5

B 41 M 5/00

識別記号

府内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)5月21日

B 8305-2H

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑭ 発明の名称 インクジェット記録媒体

⑮ 特願 平2-273704

⑯ 出願 平2(1990)10月11日

⑰ 発明者 古川 彰 茨城県つくば市和台46番地 三菱製紙株式会社筑波研究所内

⑱ 発明者 妹尾 季明 東京都葛飾区東金町1丁目4番1号 三菱製紙株式会社中央研究所内

⑲ 出願人 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

## 明細書

## 1. 発明の名称

インクジェット記録媒体

## 2. 特許請求の範囲

1. 支持体上に少なくとも一層のインク受理層を有し、水溶性染料を含有する水性インクを用いてインク受理層に記録画像を形成するインクジェット記録媒体において、インク受理層が、金モノマーに対して化合物(I)から選ばれるモノマー10重量部以上と化合物(II)から選ばれるモノマー6、1-50重量部を少なくとも共重合させて得られる共重合体を含有することを特徴とするインクジェット記録媒体。

(化合物I)

ポースチレンスルホン酸およびそのアルカリ金属塩、

(メタ)アクリルアミド。

(メタ)アクリル酸およびそれらの金属塩もしくは有機アミンによる中和塩、

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホ

ン酸およびそのアルカリ金属塩もしくは有機アミンによる中和塩

(化合物II)

一般式

R<sup>1</sup> R<sup>2</sup>

|

CH<sub>2</sub>=C-CO-N-CH<sub>2</sub>OR<sup>3</sup>(R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は水素原子またはメチル基、R<sup>3</sup>は水素原子または炭素数1~8のアルキル基を表す。)

2. 共重合体が、水と水溶性低分子溶剤の混合浴液中で共重合させ、微粒子状に析出させた共重合体である請求項1記載のインクジェット記録媒体。

2. 共重合体が、ポリビニルアルコールまたはポリビニルビロリドンの存在下で共重合させた共重合体である請求項1、2または3記載のインクジェット記録媒体。

4. ポリビニルアルコールまたはポリビニルビロリドンが金モノマーに対して100重量%以下で用いられた請求項4記載のインクジェット記録媒体。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【記録上の利用分野】

本発明は水性インクを用いて記録を行う被記録媒体に関するものであり、特に紙、フィルムを支持体とする水性インクをもちいたカラー画像記録に適した記録媒体に関するものである。

## 【従来の技術およびその問題点】

インクジェット記録方式は、インクの巻き液滴を種々の作動原理により飛散させて記録媒体に付着させ、文字、画像等の記録を行うものであるが、記録パターンの耐久性が大きく、多色化が容易であることから漢字を含む各種図形及びカラー画像等のハーディコピー装置として幅広い用途において急速に普及してきている。また支持体として遮光性を有するフィルムを使用したオーバーヘッドプロジェクター用インクジェット記録媒体は、写真スライドとともに多くの会議、講演、説明会および商品の販促等に利用されていて、こうしたオーバーヘッドプロジェクター用の記録媒体をインクジェット記録方式で作ることは有利な点が多い。

の周辺がぼやけ易く、ドット密度も低いという欠点があった。

また、特開昭55-5830号には、支持体表面にインク吸収性的塗膜を設けたインクジェット記録用紙が開示され、また特開昭55-51583号では被覆層中の顔料として液晶シリカ粉末を使う例が、さらには特開昭59-174381号、同60-44389号、同60-132785号、同60-171148号等には透明白色のインク吸収層を設けたインクジェット記録用シートが開示されている。これらのコートドット紙タイプのインクジェット記録媒体は、ドット径やドットの形状、印字濃度の点では一般紙タイプのインクジェット用紙に比べ劣る点はされているものの、インク吸収速度の点で決だ不十分であり、とくに高濃多色カラー記録等の際に複数の水性インクによるドットが重なった場合にはインクのじみが発生したり、インクの乾燥性が充分でないため記録装置のガイドローラーにインクが転写し、記録画像を汚染する等の問題を生ずることがあった。一方、透明支

持体、インクジェット用被記録材としては、通常の印刷や東記に使われる上質紙やコートド紙を用すべく装置やインク組成の面から努力がなされてきた。しかし装置の高適化や高精細化あるいはフルカラー化などのインクジェット記録装置の性能の向上や用途の拡大に伴い、記録媒体に対するより高機能性が要求されるようになってきた。即ち、被記録材としては、インクドットの濃度が高く、色調が明るく鮮やかであること、インクの吸収が早く且つインクドットが重なった場合においてもインクが堆積したりにじんだりしないこと、インクドットの傾方向への拡散が必要以上に大きくなく、かつ周辺がなめらかでなければいけないことが要求されている。

これらの諸要求を解決するために、従来からいくつかの提案がなされてきた。例えば、特開昭58-49113号には、尿素-ホルマリン樹脂粉末を内包したシートに水溶性高分子を含浸させたインクジェット記録用紙が開示されているが、こうしたタイプのインクジェット記録用紙はドット

持体を使用したオーバーヘッドプロジェクター用のインクジェット被記録材に関しては、インク吸収性的無機顔料等の使用は、透明白色を妨げることから多量に使用することは出来ず、インク吸収性はもっぱら透明支持体上に形成された樹脂の性質に委ねられる事になる。従来こうした用途に使用される樹脂としては、例えば、特開昭57-38185号には、ポリビニルビロリドンあるいはポリビニルビロリドン-酢酸ビニル共重合体が、特開昭60-234879号にはポリビニルアルコールとオレフィンまたはステレンと無水マレイイン酸との共重合体、特開昭61-74879号にはエチレンオキサイド重合物とイソシアネート化合物との架橋層を設けること、特開昭61-181679号にはカルボキシメチルセルロースとポリエチレンオキサイドとのブレンド物を使用すること、特開昭61-332377号にはポリビニルアルコールにメタクリルアミドをグラフト重合したもののが開示されている。

このような親水性樹脂を使用したインクジェッ

ト用記録媒体ではオーバーヘッドプロジェクター用として透明性を損なわない範囲で樹脂単独で透明性支持体上に層形成した場合、インク吸収速度が充分でなく、インクドットのにじみや、乾燥性あるいは記録面の耐水性、表面のべたつき等の数多くの問題を有しているのが現状であった。

このように紙またはフィルム等の透明性支持体の両方に適用可能であるような、インク吸収性に優れ、かつインクドットのにじみを防止し、さらにはインクの乾燥性に優れ透光性に優れたインクジェット用記録素材としては未だ満足すべきものが存在しないのが現状であった。

#### 【問題を解決するための手段】

本発明は紙もしくはフィルム等の透明性支持体の両方に適用可能な、透明性にすぐれたインク吸収能力の高い樹脂組成物を使用することで本発明に係る多くの問題点を解決したものである。即ち、本発明は、紙、フィルム等の支持体上に少なくとも一層のインク受容層を有し、インク受容層に水溶性染料を含有する水性インクを用いて記録

画像を形成するインクジェット記録用媒体において、インク受容層が、モノマーに対して化合物(I)から選ばれるモノマー-10重量部以上と、化合物(II)から選ばれるモノマー-1、1-50重量部を少なくとも共重合させて得られる共重合体を含有することを特徴とするインクジェット記録媒体である。

#### 【化合物I】

p-スチレンスルホン酸アルカリ金属塩、

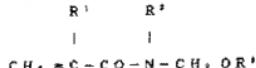
(メタ)アクリルアミド、

(メタ)アクリル酸及びそれらの金属塩もしくは有機アミンによる中和塩、

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及びそのアルカリ金属塩もしくは有機アミンによる中和塩

#### 【化合物II】

一般式



(R' および R' は水素原子またはメチル基、R' は水素原子または炭素数1～8のアルキル基を表わす。)

化合物(I)の役割としては、形成される樹脂組成物に良好な親水性を付与し、水性インクの吸収を高める上で必須成分である。化合物(II)の役割は、樹脂組成物に適度の柔軟性を与えることで、高い吸水能力を与え、水性インクの吸収速度およびインクドットの広がりを制御する上で必須な成分である。

本発明に用いられる共重合体組成中の化合物(I)および(II)の割合は、少なくとも化合物(I)が10重量部以上、化合物(II)が0.1-50重量部である。化合物(I)の割合が10重量部以上である場合には水性インクに対する充分な親水性が得られず、インクの吸収性の点で劣る結果となる。また化合物(I)の割合が上記範囲外であればインク吸収速度が不完全で画像ににじみを生じるなど不都合が生じる。

化合物(I)および(II)から選ばれる任意の

モノマーの組合せにより合成される共重合体は熱硬化性を有し、通常の水系媒体による均一系溶液型では溶媒の形での合成が困難である。即ち、化合物(II)を比較的多量に含む系では、重合反応と平行して架橋反応が進行するため、重合が完了する以前に系全体がゲル状となり、固化することがよくある。このようなゲル状物質を乾燥し、粉砕することで粉末状の樹脂を分散した状態で使用することも考えられるが、紙またはフィルム上に性付してインク吸収層として使用を試みた場合、インク吸収速度の点で問題ないものの、粒径の比較的大きな粉体を分散して使用したことから、陳布厚膜が均一でなく、インクの吸収するやにじみの発生等の弊害しからざる欠点が生じた。したがって本発明者はさらに乾燥技術を重ねた結果、より好ましい樹脂として、共重合体組成としては上記ポリマーと同一であるが、重合の際に使用する媒体として水と水混溶性の有機溶剤の混合溶剤を使用することで生成ポリマーを微粒子もしくは分散体の形で系から析出した状態で合成すること

により、系全体がゲル化することから防止することが有効であることを見いたした。即ち、このようにして得られたポリマーは重合時には分散状態にあるが、重合終了後に有機溶剤を除去するあるいは水を添加して溶解することで均一に溶解した共重合体溶液することが出来る。

上記のように生成ポリマーを分散状態もしくは微粒子状に形成するためには、モノマーの状態では媒体に可溶性であるが、ポリマーを形成すると媒体に不溶性となるような媒体を選択することが重要であり、このような媒体としては、例えば水にメタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコールを添加した系や、水／ジオキサン、水／アセトンその他のように水に混和するような有機溶剤を添加した混合溶液を採用して重合を行うことが特に好ましい。このような有機溶剤と水との混合比は、少なくとも重合開始以前のモノマー－混合物を実質的に溶解し、重合時に生成するポリマーを少なくとも部分的に不溶化するように選択すべきであり、必要最小量の使用が好ましい。

るか水により選択することで均一に溶解もしくは安定に分散した透明な溶液を得ることも可能である。

本発明にかかる樹脂組成物としては、基本的には化合物(Ⅰ)および(Ⅱ)から選ばれる2種以上のモノマーで構成され得るが、化合物(Ⅲ)および(Ⅳ)からそれぞれ2種以上のモノマーを選択して多元共重合体を形成することも可能である。あるいはまた、化合物(Ⅰ)および(Ⅱ)以外のモノマーとして第3成分のモノマーを種々の目的で導入することも可能である。こうした第3成分のモノマーとしては、(メタ)アクリル酸メチル等の各種アルキル基をエステル基に有するもの、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートおよびN、N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートあるいはそれらの4級塩、スチレンおよびその誘導体、酢酸ビニル、マレイイン酸、クロトン酸、(メタ)アクリロニトリル、その他のをあげることが出来る。

こうした第3成分のモノマーは必要に応じて使

きるに使用する有機溶剤の取扱いの容易さからいえば、アルコール等の使用が最も好ましい。

さらに、上記のような系で重合を行う際に媒体に可溶性を有する樹脂を重合開始前にあらかじめ系に添加しておくことで、生成するポリマーを微粒子状に安定に析出させることが可能である。このような効果のある樹脂としては、例えはポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドンのような樹脂があげられるが、これ以外にもすくなくとも既用する媒体に可溶性を有するような樹脂であれば特に制限はない。このような系内にあらかじめ存在させるべき樹脂の割合は、混合に使用する全モノマーに対し、100重量部以下であることが望ましく、これ以上の使用では、本発明に係わる効果が消失することがある。

このような樹脂をあらかじめ系内に添加して重合を行う場合には、生成ポリマーは安定な微粒子状の分散体として得られることが多く、このままの状態で壁面として支持体上に沈着することも可能であるが、系内から使用した有機溶剤を除去す

用することが可能であるが、その全モノマーに対する割合は好ましくは40重量部以下であり、これを越えて使用した際には、本発明の効果を消失することがある。

また、重合終了後に各種水溶性ポリマーを、膜膜性向上その他の目的で、前記共重合体を含む溶液に添加することも可能である。このような水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドン、ゼラチンおよびこの構造体、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩やアンモニウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム、デンブン等の各種水溶性ポリマーが使用可能であるが、その使用にあたっては本発明で得られる共重合体樹脂組成物の全量に対し100重量部以下の範囲で使用することが好ましい。

また、インクジェット記録後の画像保存性を向上させる目的で、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐水化剤その他のを添加することも可能である。

本発明のインクジェット記録媒体の作成方法としては、紙を支持体とする場合には本発明に係わる共重合体樹脂組成物を基盤あるいはインク版収録無機顔料その他のとともに塗工液とし、通常の塗工液を用いて紙上に塗布、乾燥して形成することが出来る。またフィルム等の透光性支持体を使用する際には、本発明で得られる樹脂組成物を単独もしくは透光性を損なわない範囲で水溶性ポリマーその他の添加物とともに塗液とし、通常の塗布方式により塗布、乾燥して製造することが可能である。

このようにして形成されるインク受理層の乾燥膜厚としては3-12ミクロンの範囲が望ましく、さらに支持体のカール性を改善するためにインク受理層の反対側の面に同様な樹脂層もしくは水溶性ポリマーからなる層を形成してもよい。

#### 【発明の効果】

本発明で得られる共重合体組成物を含む層を支持体上にインク受理層として形成させることで、こうした樹脂組成物が均一に塗布可能であり、か

つ樹脂組成中に親水性に富む部分と吸水性に大きく寄与する架橋した成分を同時に含むことから、インク版収録液に含まれて得られ、インク乾燥性に優れ、かつインクドットのにじみら発生しない透光性特徴を有する。このようなことから、支持体として瓶あるいはフィルムの両方に適用可能であり、水性インクを使用したインクジェット記録材料として考へてすぐれている。

#### 【実施例】

以下、実施例、合成例をもとに本発明をさらに詳しく説明するが、効果はもとよりこれらの例に限定されるものではない。

#### (合成例1)

搅拌機、蒸留計、塗素導入管および還流冷却器を備えた500ml四口フラスコにp-アセチルシルホン酸ナトリウム80g、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド20gを仕込み、蒸留水120gおよびエタノール160gを加え、75°Cで溶解した。塗素雰囲気下でAINBN1.5gを添加し、この温度で3時間加熱攪拌を行った。生

成物は白色の分散体であり、水中に投入して固形分17%の均一なポリマー溶液を得た。分子量は約30万であり、水溶媒中の粘度は約80cpsであった。

#### (合成例2)

合成例1と同様に、ポリビニルアルコール(PVA203、クラレ(株)製)10g、p-アセチルシルホン酸カリウム70g、N-エトキシメチルメタクリルアミド30gを蒸留水150g、イソブロパノール150gに溶解し、75°Cにて同様に重合を行い白色のエマルジョンを得た。これに水を添加し、固形分17%の均一な溶液を得た。

#### (合成例3)

合成例1と同様に、ポリビニルビロリドン7g、アクリルアミド7.5g、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミド20gおよびクロロメチルスチレン5gをとり、これらに蒸留水150g、イソブロパノール160gを加え、75°Cにて同様に重合を行い白色エマルジョンを得た。その後、イソ

ブロパノールを減圧滴去し、さらに蒸留水を加えることで固形分17%の均一な溶液を得た。

#### (合成例4)

合成例1と同様に、メタアクリル酸ナトリウム塩2.5g、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンジルホン酸カリウム3.5g、N-ブチオキシメチルアクリルアミド1.5g、N,N-ジメチルアルミノニエカルメタクリレート塩酸塩5gおよびポリビニルアルコール85gをとり、蒸留水150gおよびジオキサン100gを加えて、同様に重合した。重合終了後、減圧蒸留によりジオキサンを滴去し、さらに水を加えて固形分17%の均一な水溶液を得た。

#### 実施例1

ステキヒトサイズ紙0秒の上級紙(厚さ80g/㎡)を原紙として、合成例1-4で得られた樹脂溶液をそれぞれ100部と合成非晶質シリカ(ファインシールX-37B、徳山曹達社製)50部とともに混合した液を塗工液として、エアー

ナイフコーダーにて图形分が 1.0 g／㎠ となるよう塗布、乾燥した。スーパーカレンダー仕上げを施した後に 4 種のそれぞれの試料をインクジェット記録材として、シャープ社製インクジェットプリンター「O-725」により画像を記録したところ、インクの広がりやむらがなく、高解像度でインク吸収性、乾燥性に全く問題のない良好なカラーパターンが得られた。

## 実施例 2

水性下引処理を施したオリエザレンフィルム上に各成例 1～4 で得られた樹脂溶液をそれぞれ塗布、乾燥して、乾燥膜厚 5 ミクロンになるように塗布、乾燥した。実施例 1 と同様にそれぞれの 4 種の試料をシャープ社製インクジェットプリンター「O-725」を使用してカラー画像記録を行ったところ、全ての試料について透明性が良好で、インク吸収速度、インク乾燥性が充分早く、画像のにじみのない高解像度で色濃度の高い良好なカラー画像記録が得られた。